

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-262956

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/031

C08F 2/44

C08F 2/50

C08F291/00

G03F 7/004

H05K 3/06

H05K 3/18

(21)Application number : 2002-067054

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.2002

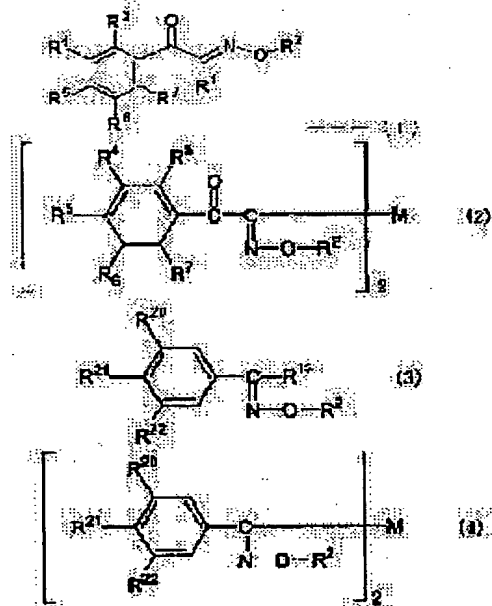
(72)Inventor : SAWABE MASARU

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT USING THE SAME, METHOD FOR MANUFACTURING RESIST PATTERN AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a printed wiring board, the method excellent in sensitivity, resolution, adhesiveness, developing property, contaminating property of a plating bath, productivity and workability and effective for increasing the density of printed wiring.

SOLUTION: The photosensitive composition comprises (A) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound having at least one polymerizable ethylenic unsaturated group in the molecule and (C) a photopolymerization initiator. The component (C) essentially comprises at least one kind selected a group of compounds expressed by general formula (1), general formula (2), general formula (3) or general formula (4).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-262956

(P 2 0 0 3 - 2 6 2 9 5 6 A)

(43) 公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テロト* (参考)
G 0 3 F 7/031		G 0 3 F 7/031	2H025
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4J011
		2/50	4J026
		291/00	5E339
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004 5 1 2	5E343
審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-67054(P2002-67054)

(22) 出願日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 沢辺 賢

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

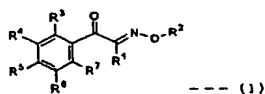
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れ、プリント配線板の高密度化に有用なプリント配線板の製造法を提供する。

【解決手段】 (A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物並びに (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物において、前記 (C) 成分が一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3) 又は一般式 (4) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感光性樹脂組成物。

【化1】



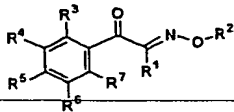
FPC4-0358-
00W0-XX
04.11.02
SEARCH REPORT

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物並びに (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物において、前記 (C) 成分が一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3) 又は一般式 (4) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感光性樹脂組成物。

【化1】



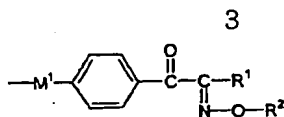
--- (1)

【式 (1) において、 R^1 はフェニル基 (但し、炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の 1 個以上で置換されてもよい。)、炭素数 1~20 のアルキル基 (但し、アルキル基の炭素数が 2~20 の場合、主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。)、炭素数 5~8 のシクロアルキル基、炭素数 2~20 のアルカノイル基、ベンゾイル基 (但し、炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の 1 個以上で置換されてもよい。)、炭素数 2~12 のアルコキシカルボニル基 (但し、アルコキシ基の炭素数が 2~11 の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基 (但し、炭素数 1~6 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^8$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の 1 個以上で置換されてもよい。)、シアノ基、ニトロ基、 $-CON(R^{10})(R^{11})$ 、炭素数 1~4 のハロアルキル基、 $-S(O)_m-R^{12}$ (但し、 R^{12} は炭素数 1~6 のアルキル基を示し、 m は 1 または 2 である。)、 $-S(O)_m-R^{13}$ (但し、 R^{13} は炭素数 6~12 のアリール基を示し、炭素数 1~12 のアルキル基で置換されてもよく、 m は 1 または 2 である。)、炭素数 1~6 のアルコキシスルホニル基、炭素数 6~10 のアリールオキシスルホニル基、またはジフェニルホスフィノイル基を示し、 R^2 は炭素数 2~12 のアルカノイル基 (但し、ハロゲン原子もしくはシアノ基の 1 個以上で置換されてもよい。)、その二重結合がカルボニル基と共役していない炭素数 4~6 のアルケノイル基、ベンゾイル基 (但し、炭素数 1~6 のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の 1 個以上で置換されてもよい。)、炭素数 2~6 のアルコキシカルボニル基、またはフェノキシカルボニル基 (但し、炭素数 1~6 のアル

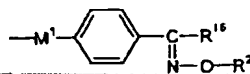
2

キル基もしくはハロゲン原子の 1 個以上で置換されてもよい。) を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基 (但し、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の 1 個以上で置換されてもよい。)、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2~12 のアルカノイル基、炭素数 2~12 のアルコキシカルボニル基 (但し、アルコキシ基の炭素数が 2~11 の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基、 $-OR^8$ (但し、 R^8 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは 6-員環を形成してもよい。)、 $-SR^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは 6-員環を形成してもよい。)、 $-S(O)_2R^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは 6-員環を形成してもよい。)、 $-SO_2R^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは 6-員環を形成してもよい。)、または $-N(R^{10})(R^{11})$ (但し、 R^{10} および/または R^{11} はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは 6-員環を形成してもよい。)) を示し、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 の少なくとも一つは $-OR^8$ 、 $-SR^9$ または $-N(R^{10})(R^{11})$ であり、 R^8 は水素原子、炭素数 1~12 のアルキル基、置換された炭素数 2~6 のアルキル基 (但し、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、炭素数 3~6 のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数 4~7 の 2-(アルコキシカルボニル) エトキシ基、炭素数 2~5 のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシ基もしくは炭素数 2~5 のアルコキシカルボニル基の 1 個以上からなる。)、主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有する炭素数 2~6 のアルキル基、炭素数 2~8 のアルカノイル基、 $-(CH_2)_nCH_2O)nH$ (但し、 n は 1~20 の整数である。)、炭素数 3~12 のアルケニル基、炭素数 3~6 のアルケノイル基、シクロヘキシル基、フェニル基 (但し、ハロゲン原子、炭素数 1~12 のアルキル基もしくは炭素数 1~4 のアルコキシ基で置換されてもよい。)、炭素数 7~9 のフェニルアルキル基、 $-Si(R^{14})_r(R^{15})_{3-r}$ (但し、 R^{14} は炭素数 1~8 のアルキル基を示し、 R^{15} はフェニル基を示し、 r は 1~3 の整数である。)、下記式で表される基

【化2】

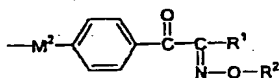


、または下記式で表される基
【化3】

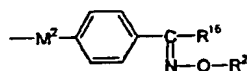


を示し；R⁹ は水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のアルケニル基、シクロヘキシル基、置換された炭素数 2～6 のアルキル基（但し、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基、炭素数 3～6 のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数 4～7 の 2-（アルコキシカルボニル）エトキシ基、炭素数 2～5 のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシ基もしくは炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基の 1 個以上からなる。）、主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子もしくは硫黄原子を有する炭素数 2～12 のアルキル基、フェニル基（但し、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基で置換されてもよい。）、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、下記式で表される基

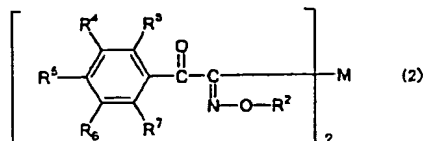
【化4】



、または下記式で表される基
【化5】



を示し；R¹⁰ および R¹¹ は相互に独立に水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～4 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2～10 のアルコキシアルキル基、炭素数 3～5 のアルケニル基、炭素数 5～12 のシクロアルキル基、炭素数 7～9 のフェニルアルキル基、フェニル基（但し、炭素数 1～12 のアルキル基もしくは炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基の 1 個以上で置換されてもよい。）

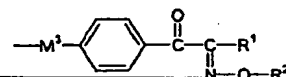


【式 (2) において、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は式 (1) のそれぞれ R²、R³、R⁴、R

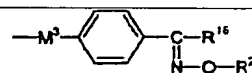
4

い。）、炭素数 2～3 のアルカノイル基、炭素数 3～6 のアルケノイル基、ベンゾイル基を示すか、あるいは R¹⁰ と R¹¹ が一緒になって炭素数 2～6 のアルキレン基（但し、主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子もしくは -NR⁸- を有するか、および/または水酸基、炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2～4 のアルカノイルオキシ基もしくはベンゾイルオキシ基の 1 個以上で置換されてもよい。）を示すか、あるいは R¹⁰ が水素原子のとき、R¹¹ は下記式で表される基

10 【化6】



、または下記式で表される基
【化7】



20

を示し；R¹⁶ は炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基（但し、アルコキシカルボニル基の炭素数が 2～11 の場合、該アルコキシカルボニル基は主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。）、フェノキシカルボニル基（但し、炭素数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、-OR⁸ もしくは -N(R¹⁰)(R¹¹) の 1 個以上で置換されてもよい。）、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、-CON(R¹⁰)(R¹¹)、シアノ基、置換されたフェニル基（但し、置換基は -SR⁹ である。）、または炭素数 1～12 のアルキル基（但し、ハロゲン原子、水酸基、-OR²、フェニル基、ハロゲン化フェニル基もしくは -SR⁹ の 1 個以上で置換されるか、および/または主鎖炭素原子間に酸素原子もしくは -NH(CO)- の 1 個以上を有してもよい。）を示し；M¹ は直接結合または -R¹⁷-O- を示し；M² は直接結合または -R¹⁷-S- を示し；M³ は直接結合、ピペラジノ基または -R¹⁷-NH- を示し；R¹⁷ は炭素数 1～12 のアルキレン基を示し、その炭素数が 2～12 の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子、硫黄原子もしくは -NR¹⁰- の 1～5 個を有してもよい。）

【化8】

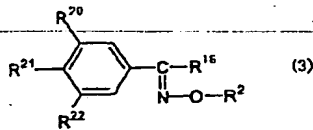
40

50

5

⁶、⁶、⁶ および⁷ と同義であり；Mは炭素数1～12のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、 $-\text{COO}-\text{R}^{18}-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CO}-$ （但し、 n は1～20の整数である。）、または $-\text{CO}-\text{R}^{18}-\text{CO}-$ を示し； R^{18} は炭素数2～12のアルキレン基を示す。）

【化9】

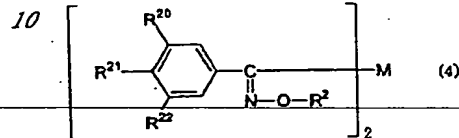


【式(3)において、 R^2 は式(1)の R^2 と同義であり； R^{19} は炭素数2～12のアルコキシカルボニル基（但し、アルコキシ基の炭素数が2～11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または1個以上の水酸基で置換されてもよい。）、フェノキシカルボニル基（但し、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、 $-\text{OR}^8$ もしくは $-\text{N}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ の1個以上で置換されていてよい。）、炭素数5～8のシクロアルキル基、 $-\text{CON}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ 、シアノ基、または置換されたフェニル基（但し、置換基は $-\text{SR}^9$ である。）を示すか、あるいは R^{20} 、 R^{21} および R^{22} を有するフェニル環中の炭素原子と結合して、基 R^9 を介し5-員環もしくは6-員環を形成してもよく、あるいは R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1個が $-\text{SR}^9$ のとき、炭素数1～12のアルキル基（但し、炭素数が2～12の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子もしくは $-\text{NH}(\text{CO})-$ の1個以上を有するか、および/またはハロゲン原子、水酸基、 $-\text{OR}^2$ 、フェニル基、ハロゲン化フェニル基もしくは置換フェニル基（但し、置換基は $-\text{SR}^9$ である。）の1個以上で置換されてもよい。）を示し； R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基（但し、 $-\text{OR}^8$ 、 $-\text{SR}^9$ もしくは $-\text{N}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ の1個以上で置換されてもよい。）、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基（但し、アルコキシ基の炭素数が2～11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または水酸基の1個以上で置換されてもよい。）、フェノキシカルボニル基、 $-\text{OR}^8$ （但し、 R^8 はフェニル環中のもしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。）、 $-\text{SR}^9$ （但し、 R^9 はフェニル環中のもしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。）、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^9$

6

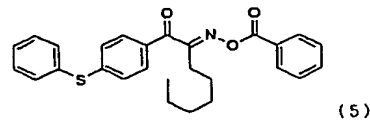
、または $-\text{N}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ （但し、 R^{10} および/または R^{11} はフェニル環中のもしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。）を示し、かつ R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも一つは $-\text{OR}^8$ 、 $-\text{SR}^9$ または $-\text{N}(\text{R}^{10})(\text{R}^{11})$ であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は式(1)のそれぞれ R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} と同義である。）

【化10】



【式(4)において、 R^2 およびMは式(1)のそれぞれ R^2 およびMと同義であり； R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は式(3)のそれぞれ R^{20} 、 R^{21} および R^{22} と同義である。）

20 【請求項2】 (C) 光重合開始剤が下記式(5)【化11】



で表される請求項1記載の感光性樹脂組成物。

30 【請求項3】 (B) 成分がビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物を必須成分とする請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分の酸価が30～200mgKOH/gであり、重量平均分子量20,000～300,000である請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の配合割合が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100重量部に対し、(A) 成分が20～90重量部、(B) 成分が10～80重量部及び(C) 成分が0.01～20重量部である請求項1、2、3又は4記載の感光性樹脂組成物。

40 【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の感光性樹脂組成物の層を支持体上に積層してなる感光性エレメント。

【請求項7】 請求項6記載の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

50 【請求項8】 請求項7記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリン

ト配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。プリント配線板は、感光性エレメントを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、硬化部分を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剝離除去する方法によって製造されている。感光性エレメントは、近年のプリント配線板の高密度化に伴い、従来の感光性エレメントに比べて高解像性・高密着性に関する要求がますます高くなっている。また、一方では、作業性の向上という点から、高感度、低めっき浴汚染性の感光性樹脂組成物が望まれており、これらの特性は、使用される光開始剤の種類及び量に依存するものである。高感度の光開始剤は、ドイツ特許第2,027,467号明細書、ヨーロッパ特許公開第11,786号明細書、ヨーロッパ特許公開第220号明細書、ヨーロッパ特許公開第589号明細書、特開平6-69631号公報等に記載されているが、これらはめっき浴汚染性を有するという欠点がある。

【0003】この他に、めっき浴汚染性の少ない、光開始剤である2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体と、水素供与性化合物を組み合わせ高感度にした感光性樹脂組成物が、米国特許第3,479,185号明細書に記載されているが、要求される感度に調整した場合、2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体の使用量を増量すると、レジストの線幅が太るという欠点があり、水素供与性化合物の使用量を増量すると、銅との密着性及び保存安定性が劣るという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2、3、4及び5記載の発明は、感度、解像性、密着性、現像性及びめっき浴汚染性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項6記載の発明は、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れる感光性エレメントを提供するものである。請求項7記載の発明は、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用なレジストパターンの製造法を提供するものである。請求項8記載の発明は、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用なプリント配線板の

製造法を提供するものである。

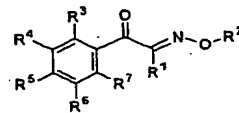
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の1)～8)に関する。

1) (A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物並びに (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物において、前記 (C) 成分が一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3) 又は一般式 (4) で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感光性樹脂組成物に関する。

【0006】

【化12】



--- (1)

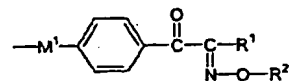
20 【式 (1) において、R¹ はフェニル基 (但し、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、-OR⁸、-SR⁹ もしくは-N(R¹⁰)(R¹¹) の 1 個以上で置換されてもよい。)、炭素数 1～20 のアルキル基 (但し、アルキル基の炭素数が 2～20 の場合、主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。)、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 2～20 のアルカノイル基、ベンゾイル基 (但し、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、-OR⁸、-SR⁹ もしくは-N(R¹⁰)(R¹¹) の 1 個以上で置換されてもよい。)、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基 (但し、アルコキシ基の炭素数が 2～11 の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に 1 個以上の酸素原子を有するか、および/または 1 個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基 (但し、炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、-OR⁸ もしくは-N(R¹⁰)(R¹¹) の 1 個以上で置換されてもよい。)、シアノ基、ニトロ基、-CON(R¹⁰)(R¹¹)、炭素数 1～4 のハロアルキル基、-S(O)_m-R¹² (但し、R¹² は炭素数 1～6 のアルキル基を示し、m は 1 または 2 である。)、-S(O)_m-R¹³ (但し、R¹³ は炭素数 6～12 のアリール基を示し、炭素数 1～12 のアルキル基で置換されてもよく、m は 1 または 2 である。)、炭素数 1～6 のアルコキシスルホニル基、炭素数 6～10 のアリールオキシスルホニル基、またはジフェニルホスフィノイル基を示し；R² は炭素数 2～12 のアルカノイル基 (但し、ハロゲン原子もしくはシアノ基の 1 個以上で置換されてもよい。)、その二重結合がカルボニル基と共役していない炭素数 4～6 のアルケノイル基、ベンゾイル基 (但し、炭素数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原

子、シアノ基、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の1個以上で置換されていてもよい。)、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基、またはフェノキシカルボニル基(但し、炭素数1~6のアルキル基もしくはハロゲン原子の1個以上で置換されてもよい。))を示し; R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基(但し、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の1個以上で置換されていてもよい。)、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2~12のアルカノイル基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基(但し、アルコキシ基の炭素数が2~11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または1個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基、 $-OR^8$ (但し、 R^8 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。)、 $-SR^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。)、 $-S(O)R^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。)、 $-SO_2R^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。)、または $-N(R^{10})(R^{11})$ (但し、 R^{10} および/または R^{11} はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。))を示し、かつ R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 の少なくとも一つは $-OR^8$ 、 $-SR^9$ または $-N(R^{10})(R^{11})$ であり; R^8 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、置換された炭素数2~6のアルキル基(但し、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数3~6のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数4~7の2-(アルコキシカルボニル)エトキシ基、炭素数2~5のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシ基もしくは炭素数2~5のアルコキシカルボニル基の1個以上からなる。)、主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子もしくは硫黄原子を有する炭素数2~12のアルキル基、フェニル基(但し、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基もしくは炭素数1~4のアルコキシ基で置換されてもよい。)、炭素数7~9のフェニルアルキル基、 $-Si(R^{14})_r(R^{15})_{3-r}$ (但し、 R^{14} は炭素数1~8のアル

キル基を示し、 R^{15} はフェニル基を示し、 r は1~3の整数である。)、下記式で表される基

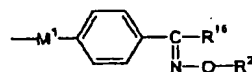
【0007】

【化13】



【0008】、または下記式で表される基

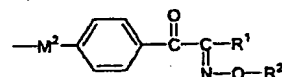
10 【化14】



【0009】を示し; R^9 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のアルケニル基、シクロヘキシル基、置換された炭素数2~6のアルキル基(但し、置換基は、水酸基、メルカプト基、シアノ基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数3~6のアルケニルオキシ基、2-シアノエトキシ基、炭素数4~7の2-(アルコキシカルボニル)エトキシ基、炭素数2~5のアルキルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、カルボキシ基もしくは炭素数2~5のアルコキシカルボニル基の1個以上からなる。)、主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子もしくは硫黄原子を有する炭素数2~12のアルキル基、フェニル基(但し、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基もしくは炭素数1~4のアルコキシ基で置換されてもよい。)、炭素数7~9のフェニルアルキル基、下記式で表される基

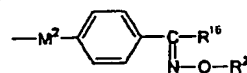
30 【0010】

【化15】



【0011】、または下記式で表される基

【化16】



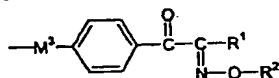
40 【0012】を示し; R^{10} および R^{11} は相互に独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~4のヒドロキシアルキル基、炭素数2~10のアルコキシアルキル基、炭素数3~5のアルケニル基、炭素数5~12のシクロアルキル基、炭素数7~9のフェニルアルキル基、フェニル基(但し、炭素数1~12のアルキル基もしくは炭素数1~4のアルコキシ基の1個以上で置換されてもよい。)、炭素数2~3のアルカノイル基、炭素数3~6のアルケノイル基、ベンゾイル基を示す

11

か、あるいは R^{10} と R^{11} が一緒になって炭素数2~6のアルキレン基(但し、主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子もしくは $-NR^8-$ を有するか、および/または水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~4のアルカノイルオキシ基もしくはベンゾイルオキシ基の1個以上で置換されてもよい。)を示すか、あるいは R^{10} が水素原子のとき、 R^{11} は下記式で表される基

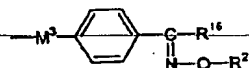
【0013】

【化17】



【0014】、または下記式で表される基

【化18】



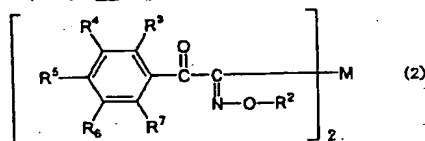
【0015】を示し; R^{16} は炭素数2~12のアルコキシカルボニル基(但し、アルコキシ基の炭素数が2~

10

11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または1個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基(但し、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、 $-OR^8$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の1個以上で置換されていてもよい。)、炭素数5~8のシクロアルキル基、 $-CON(R^{10})(R^{11})$ 、シアノ基、置換されたフェニル基(但し、置換基は $-SR^9$ である。)、または炭素数1~12のアルキル基(但し、ハロゲン原子、水酸基、 $-OR^2$ 、フェニル基、ハロゲン化フェニル基もしくは $-SR^9$ の1個以上で置換されるか、および/または主鎖炭素原子間に酸素原子もしくは $-NH(CO)-$ の1個以上を有してもよい。)を示し; M^1 は直接結合または $-R^{17}-O-$ を示し; M^2 は直接結合または $-R^{17}-S-$ を示し; M^3 は直接結合、ピペラジノ基または $-R^{17}-NH-$ を示し; R^{17} は炭素数1~12のアルキレン基を示し、その炭素数が2~12の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子、硫黄原子もしくは $-NR^{10}-$ の1~5個を有してもよい。))

【0016】

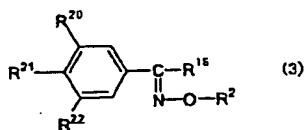
【化19】



【0017】【式(2)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は式(1)のそれぞれ R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 と同義であり; M は炭素数1~12のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、 $-COO-R^{18}-OCO-$ 、 $-COO-(CH_2CH_2O)_n-CO-$ (但し、 n は1~20の整数である。)、または $-CO-R^{18}-CO-$ を示し; R^{18} は炭素数2~12のアルキレン基を示す。]

【0018】

【化20】



【0019】【式(3)において、 R^2 は式(1)の R^2 と同義であり; R^{18} は炭素数2~12のアルコキシカルボニル基(但し、アルコキシ基の炭素数が2~11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または1個以上の水酸基で置換されてもよい。)、フェノキシカルボニル基(但し、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、フ

30

エニル基、 $-OR^8$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の1個以上で置換されていてもよい。)、炭素数5~8のシクロアルキル基、 $-CON(R^{10})(R^{11})$ 、シアノ基、または置換されたフェニル基(但し、置換基は $-SR^9$ である。)を示すか、あるいは R^{20} 、 R^{21} および R^{22} を有するフェニル環中の炭素原子と結合して、基 R^9 を介し5-員環もしくは6-員環を形成してもよく、あるいは R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも1個が $-SR^9$ のとき、炭素数1~12のアルキル基(但し、炭素数が2~12の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子もしくは $-NH(CO)-$ の1個以上を有するか、および/またはハロゲン原子、水酸基、 $-OR^2$ 、フェニル基、ハロゲン化フェニル基もしくは置換フェニル基(但し、置換基は $-SR^9$ である。)の1個以上で置換されてもよい。)を示し; R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基(但し、 $-OR^8$ 、 $-SR^9$ もしくは $-N(R^{10})(R^{11})$ の1個以上で置換されてもよい。)、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2~12のアルカノイル基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基(但し、アルコキシ基の炭素数が2~11の場合、該アルコキシ基は主鎖炭素原子間に1個以上の酸素原子を有するか、および/または水酸

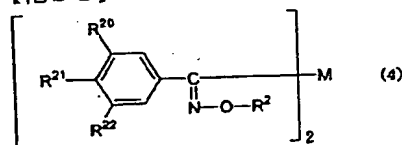
40

50

基の1個以上で置換されてもよい。) 、フェノキシカルボニル基、 $-OR^8$ (但し、 R^8 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。) 、 $-SR^9$ (但し、 R^9 はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。) 、 $-S(O)R^9$ 、 $-SO_2R^9$ 、または $-N(R^{10})(R^{11})$ (但し、 R^{10} および/または R^{11} はフェニル環中もしくはフェニル環への置換基中の炭素原子の一つと共に、5-員環もしくは6-員環を形成してもよい。) を示し、かつ R^{20} 、 R^{21} および R^{22} の少なくとも一つは $-OR^8$ 、 $-SR^9$ または $-N(R^{10})(R^{11})$ であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は式(1)のそれぞれ R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} と同義である。)

[0020]

[化21]

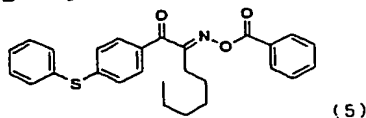


[0021] 式(4)において、 R^2 および M は式(1)のそれぞれ R^2 および M と同義であり、 R^{20} 、 R^{21} および R^{22} は式(3)のそれぞれ R^{20} 、 R^{21} および R^{22} と同義である。]

2) また本発明は、前記(C)光重合開始剤が下記式(5)

[0022]

[化22]



で表される感光性樹脂組成物に関する。

3) また本発明は、前記(B)成分がビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を必須成分とする感光性樹脂組成物に関する。

4) また本発明は、前記(A)成分の酸価が30~200mgKOH/gであり、重量平均分子量20,000~300,000である感光性樹脂組成物に関する。

5) また本発明は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合割合が、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、(A)成分が20~90重量部、(B)成分が10~80重量部及び(C)成分が0.01~20重量部である前記感光性樹脂組成物に関する。

6) また本発明は、前記感光性樹脂組成物の層を支持

体上に積層してなる感光性エレメントに関する。

7) また本発明は、前記感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターン製造法に関する。

8) また本発明は、前記レジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法に関する。

[0023]

[発明の実施の形態] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタアクリル酸を意味し、

(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタアクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタアクリロイル基を意味する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分のバインダーポリマー、(B)成分の分子内に少なく

とも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(C)成分の光重合開始剤を必須成分として含むものである。前記(A)バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。前記(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 α -プロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、ブ

ロピオール酸などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル及びこれらの構造異性体等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。前記(A)パイNDERポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシ基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシ基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシ基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸が好ましい。また、前記

(A) バインダーポリマーは、可撓性の見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有させることが好ましい。上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、0.1～30重量%含むことが好ましく、1～28重量%含むことがより好ましく、1.5～27重量%含むことが特に好ましい。この含有量が0.1重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

【0024】前記(A)成分の酸価は、30~200mgKOH/gであることが好ましく、45~150mgKOH/gであることがより好ましい。この酸価が30mgKOH/g未満では現像時間が長くなる傾向があり、200mgKOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。また、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体を少量に調製することが好ましい。

【0025】前記(A)成分の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算)は、20,000~300,000であることが好ましく、25,000~150,000であることがより好ましい。この重量平均分子量が、20,000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。また、任意に、上記のバインダーポリマーは感光性基を有することができる。

【0026】これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。2種類以上を組み合わせる用いる場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以

上のバインダーポリマーなどが挙げられる。また、特開平11-327137号公報記載のマルチモード分子量分布を有するポリマーを用いることもできる。前記

(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート、 γ -クロロ β -ヒドロキシプロピル β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル β' -(メタ)アクリロイルオキシアルキル α -フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられるが、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又はウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を必須成分とすることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、
30 エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14であり、プロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、
40 テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0028】上記2、2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2、2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2、2-ビス(4-((メタ)

アクリロキシトリエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシテトラエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシオクタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシノナエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシウンデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシドデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシトリデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ) フェニル) プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパンは、BPE-500 (新中村化学工業 (株) 製、製品名) として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパンは、BPE-1300 (新中村化学工業 (株) 製、製品名) として商業的に入手可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0029】上記2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ) フェニル) プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- ((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ) フェニル) プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0030】上記ウレタンモノマーとしては、例えば、β位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス ((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート) ヘキサメチレンジイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ (メタ)アクリレート、EO、PO変性ウレタンジ (メタ)アクリレート等が挙げられる。EO変性ウレタンジ (メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業 (株)

製、製品名UA-11等が挙げられる。また、EO、PO変性ウレタンジ (メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業 (株) 製、製品名UA-13等が挙げられる。

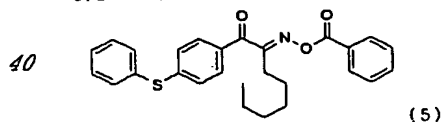
【0031】なお、EOはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0032】上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシ (メタ)アクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシ (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシ (メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0033】これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。前記(C)光重合開始剤は、前記式(1)で表される化合物(以下、「光重合開始剤(1)」という。)、前記式(2)で表される化合物(以下、「光重合開始剤(2)」という。)、前記式(3)で表される化合物(以下、「光重合開始剤(3)」という。))および前記式(4)で表される化合物(以下、「光重合開始剤(4)」という。))の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分として含有し、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の露光によりラジカルを発生する作用を有するものである。本発明において、光重合開始剤(1)~(4)の群の中では、光重合開始剤(1)が好ましく、特に、下記式(5)で表される化合物(以下、「光重合開始剤(5)」という。))が好ましい。

【0034】

【化23】



また、本発明においては、光重合開始剤(1)~(4)の群から選ばれる少なくとも1種と共に、他の光重合開始剤、増感剤等を1種以上併用することができる。前記他の光重合開始剤、増感剤等としては、特に制限はなく、従来知られているものを用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4,

50

4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。また、2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対称な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。また、密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。他の光重合開始剤、増感剤等の使用割合は、光重合開始剤(1)~(4)の群から選ばれる化合物と他の光重合開始剤、増感剤等との合計量に対して、通常、95重量%以下、好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下である。この場合、他の光重合開始剤、増感剤等の使用割合が95重量%を超えると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。前記

(A)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、20~90重量部とすることが好ましく、30~85重量部とすることがより好ましく、40~80重量部とすることが特に好ましい。この配合量が20重量部未満では、光硬化物が脆くなりやすく、感光性エレメントとして用いた場合塗膜性に劣る傾向があり、90重量部を超えると、感度が不十分となる傾向がある。

【0035】前記(B)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、10~80重量部とすることが好ましく、15~70重量部とすることがより好ましく、20~60重量部とすることが特に好ましい。この配合量が10重量部未満では、感度が不十分となる傾向があり、80重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0036】前記(C)成分の配合量は、(A)成分及び

(B)成分の総量100重量部に対して、0.01~20重量部とすることが好ましく、0.02~15重量部とすることがより好ましく、0.03~10重量部とすることが特に好ましい。この配合量が、0.01重量部未満では、十分な光感度が得られない傾向があり、20重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0037】前記感光性樹脂組成物には、必要に応じ

て、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填材、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤等を(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。前記感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して、固形分30~60重量%程度の溶液として塗布することができる。前記感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1から100 μ m程度であることが好ましい。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。前記感光性エレメントは、例えば、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルム上に、感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥して、得ることができる。塗布の方法は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、約70~150℃で約5~30分間行うことができる。また、乾燥後における感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点を考慮すると、2重量%以下が好ましい。前記重合体フィルムの厚さは、1~100 μ mとすることが好ましい。

【0038】前記感光性エレメントの保護フィルムとして、支持体と同様のフィルムを用いることができる。保護フィルムには、感光性樹脂組成物層及び支持体の接着

力よりも、感光性樹脂組成物層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムの一層を感光性樹脂組成物層の支持体として用い、異なる一層を感光性樹脂組成物層の保護フィルムとして用い、感光性樹脂組成物層の両面に重合体フィルムを積層し、感光性エレメントを形成することができる。また、前記感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層、支持体及び保護フィルムに加えて、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有することができる。前記感光性エレメントは、例えば、そのまの平板状の形態で、又は感光性樹脂組成物層の一方の面に

(保護されず露出している面に)、保護フィルムを積層して、円筒状などの巻芯に巻きとり、ロール状の形態で貯蔵することができる。なお、貯蔵時に、支持体が最も外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性エレメントロールの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、加えて耐エッジフュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法としては、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。上記巻芯は、特に限定されない。例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)等のプラスチックなどが挙げられる。上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造する場合、支持体及び保護フィルム付きの感光性エレメントでは、保護フィルムを除去して用いる。例えば、感光性樹脂組成物層を70~130℃程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1~1MPa程度(1~10kgf/cm²程度)の圧力で圧着して、積層する方法などが挙げられ、減圧下で積層することもできる。積層される面は、通常、金属面であるが、特に制限はされない。

【0039】このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層に、ネガ型又はポジ型のマスクパターンを介して、活性光線を照射して、露光する。上記活性光線の光源には、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線及び可視光等を有効に放射するものを用いることができる。また、レーザー直接描画露光法も用いることができる。

【0040】次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合、支持体をオートピーラー等で除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、又はドライ現像等で現像し、所望のレジストパターンを製造することができる。アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1~5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1~5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1~5重量%水酸化ナトリウ

ムの希薄溶液等が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは、9~11が好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調整される。また、アルカリ性水溶液に、界面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を添加して用いることができる。現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。

【0041】現像後の処理として、任意に、後硬化することができる。例えば、60~250℃程度で加熱し、又は、更に0.2~10J/cm²程度の露光を行うことにより、所望のレジストパターンを、更に硬化(後硬化)させて用いてもよい。本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記エッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。また、上記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液より更に強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1~10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1~10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。上記剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

バインダーポリマー①の合成

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブ対トルエンが重量比3:2の混合溶液(以下、溶液Aとする)700gを加え、窒素ガスを吹き込みながら、攪拌して、85℃まで加熱した。温度85℃の溶液Aに、メタクリル酸110g、メチルメタクリレート225g、エチルアクリレート135g、スチレン30g及びアソビスイソプロピロニトリル3gを予め混合した液を、4時間かけて滴下し、その後、85℃で攪拌しながら2時間保温した。次いで、溶液A60gにアソビスイソプロピロニトリル0.3gを溶解し、この溶液を、10分かけてフラスコ内に滴下した。その後、得られた溶液を、攪拌しながら、85℃で5時間保温した後、冷却して、重合体を得た。得られた重合体は、不揮発分が41.8重量%、重量平均分子量が84,000であった。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

50 感光性エレメントの製造

以下に表1及び表2で使用了材料を示す。

BPE-500: 2, 2-ビス(4-(メタクリロキシ
ペンタエトキシ)フェニル)プロパン

UA-13: EO, PO変性ウレタンジメタクリレート
MECHPP: γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル-

β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート

OPSO: 前記式(1)で表される1, 2-オクタジ
オン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-

(α -ベンゾイル)オキシム

CI-HABI: 2, 2'-ビス(α -クロロフェニ
ル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール
三量体

C-1: 7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン

CTX: 2-クロロチオキサントン

EAB: ジエチルアミノベンゾフェノン

BP: ベンゾフェノン

実施例1~3及び比較例1

		配合量
(A) 成分	バインダーポリマー①	60
(B) 成分	BPE-500	20
	UA-13	10
	MECHPP	10
添加剤	ロイコクリスタルバイオレット	1.0
	マラカイトグリーン	0.03
溶剤	アセトン	10
	トルエン	7
	N, N-ジメチルホルムアミド	3
	メタノール	3

(a) 表1に示す(A)成分、(B)成分及びその他の成分を配合し、溶液を得た。次いで、得られた溶液に表2に示す(C)成分を溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

(b) 寸法(幅380mm×厚さ20 μ m)のポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETとする)上に、先の工程で得られた感光性樹脂組成物の溶液を、乾燥後の膜厚が40 μ mとなるように塗工した。熱風対流式乾燥機を用いて、100℃で乾燥させ、その上に厚さ35 μ mのポリエチレンフィルムを載せ、ロールで加圧して、被覆して、感光性エレメントを得た。表1及び表2に、実施例1~3及び比較例1の感光性樹脂組成物の配合を示す。表中、単位は重量部である。バインダーポリマーは不揮発分の重量を示した。

【0043】

【表1】

【0044】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
OPSO	3.0	3.0	3.0	—
CI-HABI	1.0	1.0	1.0	1.0
C-1	0.1	—	—	—
CTX	—	0.7	—	—
EAB	—	—	0.1	0.1
BP	—	—	—	4.5

【0045】特性評価用試料の作製

銅箔(厚さ35 μ m)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL-E-67)の銅表面を、スコッチブライトパフロール(住友スリーエム(株)製、商品名)で研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張積層板を60℃に加温し、その銅面上に、前記感光性エレメントの感光層を100℃に加熱しながら積層し、特性評価用試料を得

た。得られた特性評価用試料について、感度、密着性及び解像度を以下に示す方法で評価し、結果をまとめて表3に示した。高圧水銀灯ランプを有する露光機(株)オーク製作所製、HMW-590)を用い、ネガとしてストーファー41段ステップタブレットとライン/スペースが10/400~50/400(密着性、単位: μ m)及びライン/スペースが10/10~50/50(解像度、単位: μ m)の配線パターンを有するフォト

ツールを試験片上に置いて60mJ/cm²露光した。露光後、室温で15分間放置し、次にPETを除去し、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液(30℃)をスプレーすることによって現像した。銅張積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップ

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
感度 (ST41)	25	25	22	19
密着性 (μm)	35	35	30	45
解像度 (μm)	35	35	30	45

タブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。密着性及び解像度は、現像後に剥離せずに残った最小ライン幅(μm)を測定することによって求めた。これらの幅が小さいほど密着性、解像度が優れていることを示す。

【0046】

【表3】

【0047】

【発明の効果】請求項1、2、3、4及び5記載の感光性樹脂組成物は、感度、解像性、密着性、現像性及びめっき浴汚染性が優れる。請求項6記載の感光性エレメントは、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れる。請求項7記載のレジストバ

ターンの製造法は、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用である。請求項8記載のプリント配線板の製造法は、感度、解像性、密着性、現像性、めっき浴汚染性、生産性及び作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 5 K 3/06
3/18H 0 5 K 3/06
3/18J
D

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA14 AB15
AC01 AD01 BC13 BC42 BC83
CA06 CA27 CB43 CB51 FA17
FA43
4J011 PA65 PA69 PA85 PA86 PA88
PA96 PC02 QA03 QA04 QA12
QA13 QA22 UA01 UA03 UA04
VA01 WA01
4J026 AA17 AA42 AB01 AB04 AB11
AC33 AC36 BA27 BA28 BA29
BA30
5E339 CC01 CD01 CE16 CF15
5E343 AA02 AA12 BB71 CC62 ER16
ER18 FF12 GG03 GG08 GG11

30

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.